

**Ultraviolet laser markable coating material for electrical cable**

Patent Number: FR2732030  
Publication date: 1996-09-27  
Inventor(s): YEUNG CHOR KEUNG  
Applicant(s): PLASTIC OMNIUM CIE (FR)  
Requested Patent: ☐ FR2732030  
Application Number: FR19950003195 19950320  
Priority Number(s): FR19950003195 19950320  
IPC Classification: C09D127/18; B29C47/54; H01B3/30; H01B7/36  
EC Classification: B29C47/00B2, C09D127/18, H01B3/44D2  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

A coating material (I) which can be marked with a UV laser and is based on PTFE contg. pigments, comprises: (i) crude PTFE contg. 0.01-5 wt.% titanium oxide pigments; and (ii) 0.1-5 wt.% of organic polymer(s) (II) of arylene sulphide polymers (esp. polyphenylene sulphide), polyaryl sulphones (esp. polysulphone (PSU) and polyethersulphone (PES)) and polyaryl ether ketones (esp. polyether ketone or polyether-ether ketone).

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(10) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 732 030**  
(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **95 03195**

(51) Int Cl<sup>7</sup> : C 09 D 127/18, B 29 C 47/54/M 01 B 3/30, 7/36(C 09 D  
127/18, 81:00, 171:00)

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.03.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 27.09.96 Bulletin 96/39.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentées :

(71) Demandeur(s) : COMPAGNIE PLASTIC OMNIUM  
SOCIÉTÉ ANONYME — FR.

(72) Inventeur(s) : YEUNG CHOR KEUNG.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : NONY.

(54) MATÉRIAU DE REVÊTEMENT À BASE DE POLYTÉTRAFLUOROÉTHYLENE APTE AU MARQUAGE PAR  
LASER.

(57) Matériau de revêtement à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) contenant des pigments et apte au marquage par un laser UV, ledit matériau étant constitué de PTFE cru additionné de 0,01 à 5% en poids de pigments d'oxyde de titane.

Il comprend de 0,1 à 5% en poids d'un ou plusieurs polymères organiques choisis dans le groupe comportant les polymères de sulfure d'arylène, en particulier le sulfure de polyphénylène (PPS), les polyarylsulfones, en particulier le polysulfone (PSU) et le polyéthersulfone (PES), et les polyaryléthercétones, en particulier la polyéthercétone (PEK) et la polyétheréthercétone (PEEK).

FR 2 732 030 - A1



- 1 -

La présente invention est relative à un matériau de revêtement à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) apte au marquage par laser.

La présente invention est plus particulièrement relative à un matériau de revêtement en PTFE contenant des pigments et apte au marquage par un laser UV, c'est-à-dire un laser émettant son rayonnement dans le domaine ultra-violet.

Un faisceau laser projeté à la surface du matériau de revêtement provoque une modification de la structure chimique des pigments dans les zones d'impact, de telle sorte que des marquages, notamment des inscriptions, apparaissent par contraste avec les zones de la surface du matériau n'ayant pas été soumises à l'action du faisceau laser.

De tels matériaux en PTFE, aptes au marquage par laser, sont utilisés principalement comme revêtements de surface de câbles électriques. Le matériau assure dans ce cas une fonction d'isolation comme les revêtements en PTFE traditionnels et est en outre apte à recevoir par marquage laser des inscriptions d'identification du câble.

Les matériaux connus de ce type utilisent essentiellement comme pigments du dioxyde de titane  $TiO_2$ .

On constate cependant d'une part que le contraste de marquage obtenu par l'irradiation de ces pigments par un laser UV n'est pas satisfaisant dans la mesure où il est le plus souvent de l'ordre de 70% seulement, et d'autre part que la modification de structure chimique des pigments de  $TiO_2$  n'est pas irréversible, le contraste diminuant encore lors du vieillissement.

On a ainsi constaté lors d'un vieillissement à 260°C en 168 heures, d'un revêtement en PTFE contenant 2% de  $TiO_2$  une diminution de contraste d'environ 10%.

La présente invention se propose de fournir un matériau de revêtement apte au marquage par laser UV offrant une qualité de contraste améliorée et stable dans le temps.

Le matériau selon la présente invention est constitué de PTFE cru additionné de 0,01 à 5% en poids de pigments d'oxyde de titane, et se caractérise essentiellement par le fait qu'il comprend de 0,1 à 5% en poids d'un ou plusieurs polymères organiques choisis dans le groupe comportant les polymères de sulfure d'arylène, en particulier le sulfure de polyphénylène (PPS), les polyarylsulfones, en particulier le polysulfone (PSU) et le polyéthersulfone (PES), et les polyaryléthercétones, en particulier la polyéthercétone (PEK) et la polyétheréthercétone (PEEK).

Le matériau selon l'invention comprend du PTFE cru, c'est-à-dire n'ayant jamais été porté à une température supérieure à la température de gélification dite aussi de frittage du PTFE qui est de l'ordre de 350°C.

5 On constate que de manière surprenante l'addition de tels polymères organiques augmente le contraste du marquage réalisé à l'aide d'un laser UV, le contraste de marquage obtenu pouvant atteindre et souvent dépasser 80%.

10 De plus ces polymères organiques sont stables à des températures de l'ordre de 250°C, voire supérieures pour certains d'entre eux, de telle sorte que la stabilité du contraste obtenu est assurée lors d'un vieillissement à de telles températures.

Si l'on désire réaliser des revêtements non pas blancs mais légèrement colorés, on peut ajouter de 0,05 à 3% en poids d'un pigment coloré tel qu'un titanate.

15 Le matériau de revêtement selon la présente invention peut être réalisé sous la forme d'un ruban ayant la composition indiquée ci-dessus, par le procédé connu d'extrusion lubrifiée, le ruban étant enroulé sur la surface, notamment celle d'un câble électrique, à marquer par laser.

20 Le procédé d'extrusion lubrifiée consiste à mélanger la composition à base de poudre de PTFE avec un lubrifiant pour réaliser une préforme compacte qui est soumise à un filage à la presse dans laquelle un piston refoule la composition à travers une filière de manière à former un profilé tel qu'un ruban plat ou un jonc cylindrique.

25 Ce profilé est ensuite soumis à une opération de calandrage entre deux cylindres pour obtenir un ruban de faible épaisseur, et le lubrifiant est éliminé, notamment par séchage ou le cas échéant à l'aide d'un solvant.

30 Si on le souhaite, le ruban ainsi obtenu peut être soumis à une étape de dédensification par étirage, par exemple en faisant passer le ruban successivement sur des rouleaux entraînés à des vitesses périphériques linéaires qui sont dans le rapport de l'allongement que l'on désire donner au ruban, ou encore en soumettant le ruban à l'action d'un dispositif de tension qui exerce sur le ruban un effort correspondant à la déformation que l'on désire lui communiquer.

35 Le cas échéant, l'étirage du ruban peut s'effectuer après un chauffage de celui-ci.

Le matériau de revêtement selon l'invention peut également être réalisé sous forme de vernis comportant en dispersion aqueuse la composition indiquée précédemment, et appliqué par trempage, l'étape de trempage étant suivie d'un séchage.

- 1 -

Une fois appliqué le matériau de revêtement est soumis à un chauffage de cuisson à une température supérieure à la température de frittage du PTFE.

5 On va maintenant décrire ci-après différents exemples de réalisation de matériaux de revêtement selon la présente invention.

Exemple 1

10 On a réalisé par extrusion lubrifiée un ruban constitué de PTFE cru et comportant en poids 1,5% de PEEK micronisé et 1% de  $TiO_2$ . Le ruban, blanc, présente une épaisseur de 64  $\mu m$  et une densité de 1,55 et est utilisé pour le guipage d'un câble électrique.

On réalise un marquage à l'aide d'un laser excimer réglé à une intensité de  $1J/cm^2$ .

On a obtenu un contraste de marquage de 22%.

15 On a ensuite réalisé une opération de vieillissement dans un four à 260°C durant 168 Heures.

On a constaté qu'après ce vieillissement le contraste était encore de 79%.

Exemple 2

20 On a réalisé un ruban de mêmes caractéristiques que celui de l'exemple 1 en soumettant à l'extrusion lubrifiée une composition de PTFE cru contenant 1% de PPS micronisé et 1% de  $TiO_2$ .

On a obtenu un contraste de marquage de 79%.

Exemple 3

25 On a réalisé un ruban par extrusion lubrifiée de PTFE cru contenant 1% de PEEK micronisé, 1% de  $TiO_2$  et 0,5% de bleu de cobalt pour obtenir un ruban de couleur bleu pâle.

On a obtenu un contraste de marquage de 76%.

Exemple 4

30 On a réalisé un ruban par extrusion lubrifiée d'un mélange de PTFE cru contenant 1% de PEEK micronisé, 1% de  $TiO_2$  et 0,5% de titanate de cobalt pour obtenir un ruban de couleur vert pâle.

On a constaté un contraste de marquage de 80%.

Exemple 5

35 On a réalisé un ruban bicouche par co-extrusion d'un mélange lubrifié de PTFE cru à 1% de PEEK micronisé et d'un mélange lubrifié de PTFE cru à 1% de  $TiO_2$ .

Après avoir enroulé ce ruban bicouche sur un câble, de telle manière que la couche contenant le PEEK soit présente à l'extérieur, on a constaté un contraste de marquage supérieur à 88%.

Exemple 6

On a préparé une solution de PES dans du dichloroéthane.

Le PES a ensuite été précipité en ajoutant goutte à goutte la solution de PES dans une dispersion de  $\text{TiO}_2$  dans du propanol.

Les particules solides ont été extraites par filtration et séchées.

Le rapport en poids PES/ $\text{TiO}_2$  dans ce mélange est de l'ordre de 1.

On a réalisé par extrusion lubrifiée un ruban contenant du PTFE cru et 2% du mélange ci-dessus.

On a constaté un contraste de marquage de 80%.

Exemple 7

On a dissout du PEX dans de l'acide méthane sulfonique.

La solution a été ajoutée dans une dispersion aqueuse de PTFE contenant 2% de  $\text{TiO}_2$  et 2% de titanate jaune de chrome.

On a obtenu un film mince jaune que l'on a déposé sur un câble par trempage puis séchage.

On a constaté un contraste de marquage de 78%.

Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec des modes de réalisation particuliers, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'on peut lui apporter différentes variantes et modifications sans pour autant sortir ni de son cadre ni de son esprit.

REVENDICATIONS

- 5 1. Matériau de revêtement à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE) contenant des pigments et apte au marquage par un laser UV, ledit matériau étant constitué de PTFE cru additionné de 0,01 à 5% en poids de pigments d'oxyde de titane, caractérisé par le fait qu'il comprend de 0,1 à 5% en poids d'un ou plusieurs polymères organiques choisis dans le groupe comportant les polymères de sulfure d'arylène, en particulier le sulfure de polyphénylène (PPS), les polyarylsulfones, en particulier le polysulfone (PSU) et le polyéthersulfone (PES), et les polyaryléthercétone, en particulier la polyétharcétone (PEK) et la polyétheréthercétone (PEEK).
- 10 2. Matériau de revêtement selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend de 0,05 à 3% en poids d'un pigment coloré, en particulier un titanate.
- 15 3. Matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il est réalisé sous la forme d'un ruban par extrusion lubrifiée.
4. Matériau de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il est réalisé sous forme de vernis en dispersion aqueuse.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2732030

N° d'enregistrement  
national

FA 511990  
FR 9503195

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande initiale
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	WO-A-90 08805 (RAYCHEM CORP) 9 Août 1990 * page 4, ligne 6 - page 6, ligne 25; revendications *	1-4
Y	EP-A-0 367 629 (BICC PLC) 9 Mai 1990 * page 2, ligne 20 - ligne 22; revendications; exemples *	1-4
A	US-A-5 320 789 (NISHII MASANOBU ET AL) 14 Juin 1994 * revendications; exemples 7,28 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.4)
		C08K C08L C09D H01B
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
8 Décembre 1995		DE LOS ARCOS, E
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'exécution d'un ou de plusieurs revendications ou inventions techniques générales O : désignation non écrite F : document introductif</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention B : document de brevet précédant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EXPO FORM 100 (01/95) (P.M.C.)



TRANSLATION

(19) REPUBLIC OF FRANCE

(11) Publication N°

2 732 030

\_\_\_\_\_  
 NATIONAL INSTITUTE FOR  
 INDUSTRIAL PROPERTY

(21) National serial N°

95 03195

\_\_\_\_\_  
 PARIS

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 09 D 127/18; B 29 C 47/54// H 01 B 3/30  
 7/36(C09 D 127/18, 81:00, 171:00

(12)

**FRENCH PATENT APPLICATION****A1**

(22) Application date : 03.20.95

(71) Applicant : COMPANIE PLASTIC  
OMNIUM. SOCIETE ANONYME-FR

(30) Priority :

(72) Inventor : YEUNGCHORKEUNG

(43) Date application open to public  
inspection : 09.27.96 Bulletin 96/39(56) List of documents cited in the  
search report : See end of this  
fascicle

(73) Assignee :

(60) Reference to other related  
national documents :

(74) Agent : NONY

(54) Coating material based on polytetrafluoroethylene capable of being marked by  
a laser.

(57) Coating material based on polytetra-  
fluoroethylene (PTFE) containing pigments  
and capable of being marked by a UV laser,  
said material being constituted by uncured  
PTFE to which has been added 0.01 to 5% by  
weight of titanium oxide pigment.

It comprises 0.1 to 5% by weight of  
one or more organic polymers chosen in the  
group comprising arylene sulfide polymers,  
in particular polyphenylenesulfide (PPS),  
the polyarylsulfones, in particular poly-  
sulfone (PSU) and polyethersulfone (PES),  
the polyaryletherketones, in particular  
polyetherketone (PEK) and polyetherether-  
ketone (PEEK).

The present invention relates to a coating material based on polytetrafluoroethylene (PTFE) capable of being marked by a laser.

The present invention relates more particularly to a coating material from PTFE containing pigments and capable of being marked by a UV laser, i.e. a laser which emits its radiation in the UV range.

A laser beam projected onto the surface of a coating material causes a modification in the chemical structure of the pigments in the impact zones, such that markings, notably inscriptions, appear by contrast with the areas of the surface of the material which have not been subjected to the action of the laser beam.

Such materials made from PTFE, capable of being marked by a laser, are used primarily as coatings for the surfaces of electric cables, the material thus providing an insulating function as in the case of traditional PTFE coatings and is in addition capable of receiving by laser marking inscriptions for cable identification.

The known materials of this type use essentially as pigments titanium dioxide  $\text{TiO}_2$ .

It has been observed, firstly, that the marking contrast obtained by irradiation of these pigments with a UV laser is not satisfactory to the extent that it is most often of the order of 70% only, and secondly that modification of the chemical structure of the  $\text{TiO}_2$  pigments is not irreversible, the contrast further decreasing after aging.

It has been observed that during aging at  $260^\circ\text{C}$  for 168 hours, a PTFE coating containing 2%  $\text{TiO}_2$  had a contrast decrease of about 10%.

The present invention proposes to provide a coating material capable of being marked by a UV laser having an improved contrast quality which is stable with time.

The material of the invention is constituted from uncured PTFE to which has been added 0.01 to 5% by weight of titanium oxide pigments, and characterized by the fact that it comprises 0.1 to 5% by weight of one or more organic polymers chosen in the group comprising the arylene sulfide polymers, in particular polyphenylenesulfide (PPS), the polyarylsulfones, and in particular polysulfone (PSU) and polyethersulfone (PES), the polyaryletherketones, in particular polyetherketone (PEK) and polyetheretherketone (PEEK).

The material of the invention comprises uncured PTFE, i.e. which has never been raised to a temperature above the gel temperature also called the sintering temperature of PTFE which is of the order of  $150^\circ\text{C}$  (or  $350^\circ\text{C}$  ? illegible) .

It was surprisingly found that the addition of these organic polymers increases the contrast of markings made by a UV laser, the marking contrast reaching and often exceeding 80%.

Furthermore, these organic polymers are stable at temperatures of the order of  $250^\circ\text{C}$ , or even higher for some of them, such that the stability of the contrast obtained is ensured during aging to such temperatures.

If it is desired to produce coating which are slightly colored rather than white, it is possible to add 0.05 to 3% by weight of a colored pigment such as a titanate.

The coating material of the invention can be produced in the form of a tape, having the composition indicated above, by the known process of lubricated extrusion, the tape being wound on the surface, notably of an electric cable, to be marked by laser.

The lubricated extrusion process consists in mixing the composition based on the PTFE powder with a lubricant to produce a compact preform which is subjected to extrusion in a press in which a piston forces the composition through a die to form a shaped extrudate such as a flat tape or a cylindrical rod.

The extrudate is then subjected to a calendering operation between two cylinders to obtain a thin tape, and the lubricant is eliminated, notably by drying or optionally using a solvent.

If desired, the tape so obtained can be subjected to a "dedensification" step by drawing, for example by passing the tape successively over rollers which are driven at linear peripheral velocities which are in the ratio of the elongation (draw) which is desired to be given to the tape, or by subjecting the tape to the action of a tension device which places a stress on the tape corresponding to the desired deformation.

Optionally, drawing of the tape can be effected after it has been heated.

The composition of the invention can also be produced in the form of a varnish (lacquer) comprising the above described composition in an aqueous dispersion, and applied by immersion, the immersion step being followed by drying.

Once applied, the coating material is subjected to a curing operation by heating to a temperature above the sintering temperature of PTFE.

Given below are different examples of embodiments of the coating materials of the present invention.

#### EXAMPLE 1

Lubricated extrusion is used to produce a tape of uncured PTFE comprising 1.5% by weight of micronized PEEK and 1%  $\text{TiO}_2$ . The white tape has a thickness of  $64\text{ }\mu\text{m}$  and a density of 1.58 and is used to wrap around an electric cable.

Marking is effected with an excimer laser adjusted to an intensity of  $1\text{ J/cm}^2$ .

The marking contrast obtained was 82%.

The material was subjected to an aging operation in an oven at  $260^\circ\text{C}$  for 168 hours.

After this aging, the contrast was still 79%.

#### EXAMPLE 2

A tape having the same characteristics as that in example 1 was produced by lubricated extrusion of an uncured PTFE containing 1% micronized PPS and 1% TiO<sub>2</sub>.

The marking contrast obtained was 78%.

#### EXAMPLE 3

A tape was produced by lubricated extrusion of an uncured PTFE containing 1% micronized PEEK, 1% TiO<sub>2</sub> and 0.5% cobalt blue to obtain a pale blue colored tape.

The marking contrast obtained was 76%.

#### EXAMPLE 4

A tape was produced by lubricated extrusion of an uncured PTFE containing 1% micronized PEEK, 1% TiO<sub>2</sub> and 0.5% cobalt titanate to obtain a pale green colored tape.

The marking contrast obtained was 80%.

#### EXAMPLE 5

A two-layered tape was produced by co-extrusion of a lubricated uncured PTFE containing 1% micronized PEK, and a lubricated mixture of uncured PTFE and 1% TiO<sub>2</sub>.

After winding this two-layered tape on a cable, such that the layer containing PEK was on the outside, the marking contrast obtained was higher than 88%.

#### EXAMPLE 6

A solution of PES in dichloroethane was prepared.

The PES was then precipitated by adding the PES solution drop by drop to a dispersion of TiO<sub>2</sub> in propanol.

The solid particles were filtered and dried.

The PES/TiO<sub>2</sub> in this mixture is of the order of 1.

A tape was produced by lubricated extrusion of an uncured PTFE containing 2% of the above mixture.

The marking contrast obtained was 80%.

#### EXAMPLE 7

PEK was dissolved in methane sulfonic acid.

The solution was added to an aqueous dispersion of PTFE containing 2% TiO<sub>2</sub> and 2% yellow chromium titanate.

A thin yellow film was obtained on a cable by immersion and drying.

The marking contrast obtained was 78%.

Although the invention was described with specific embodiments, it is obvious that it is not limited to these and that different variations and modifications can be effected without going outside its scope or spirit.

### CLAIMS

1) Coating material based on polytetrafluoroethylene (PTFE) containing pigments and capable of being marked by a laser, said material being constituted from uncured PTFE to which has been added 0.01 to 5% by weight of titanium oxide pigments, and characterized by the fact that it comprises 0.1 to 5% by weight of one or more organic polymers chosen in the group comprising the arylene sulfide polymers, in particular polyphenylenesulfide (PPS), the polyarylsulfones, and in particular polysulfone (PSU) and polyethersulfone (PES), the polyaryletherketones, in particular polyetherketone (PEK) and polyetheretherketone (PEEK).

2) Coating material according to claim 1, characterized in that it comprises 0.05 to 3% by weight of a colored pigment, in particular a titanate.

3) Coating material according to any of the claims 1 and 2, characterized in that it is produced in the form of a tape by lubricated extrusion.

4) Coating material according to any of the claims 1 and 2, characterized in that it is produced in the form of a varnish in an aqueous dispersion.

Translation : Language Services Unit  
A. Z. Fresco : 6/24/97

**Republic of France**  
**National Institut**  
**for**  
**Industrial Property**

**2732030**  
**National s rial n°**  
**FA 511990**  
**FR 9503195**

**PRELIMINARY SEARCH REPORT**  
 Established on the basis of the latest claims  
 filed prior to initiation of the search

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication where appropriate of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 5)
Y	WO-A-90 08805 (RAYCHEM CORP) August 9, 1990 "page 4, line 6 to page 6, line 25; claims"	1-4	
Y	EP-A-0 367 629 (BICC PLC) May 9, 1990 "page 2, line 20 - line 22; claims, examples"	1-4	
A	US-A-5 320 789 (NISHII MASANOBU ET AL) June 14 1994 "claims; examples 7, 28"	1	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. 5)
			C08K C08L C09D H01B
The present report has been drawn up for all claims			
Date of completion of search December 8, 1995		Examiner DE LOS ARCOS, E	
<p><b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b></p> <p>X : particularly relevant if taken alone          Y : particularly relevant if combined with another document of the same category          A : technological background          O : non-written disclosure          P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention          E : earlier patent document, but published on, or after the filing date          D : document cited in the application          L : document cited for other reasons          &amp; : member of the same patent family, corresponding document</p>			